

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/067667 A1

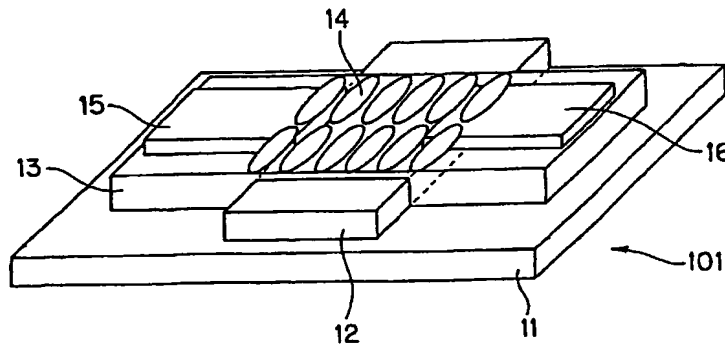
- (51) 国際特許分類: H01L 29/786, 21/336, 51/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01339
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 7 日 (07.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-032722 2002 年 2 月 8 日 (08.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 半那 純一

- (HANNA, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒226-0012 神奈川県 横浜市 緑区 上山町 5 4 1-4 Kanagawa (JP). 前田 博己 (MAEDA, Hiroki) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 赤田 正典 (AKADA, Masanori) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR STRUCTURE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 有機半導体構造物、その製造方法、および有機半導体装置



(57) Abstract: An organic semiconductor structure obtained by forming an organic semiconductor layer which has a large area, is even, and has high charge-transfer characteristics. It has in at least part thereof an organic semiconductor layer comprising an oriented, liquid-crystalline, organic semiconductor material. The liquid-crystalline organic semiconductor material comprises an organic compound having a core comprising L 6  $\pi$ -electron ring(s), M 8  $\pi$ -electron ring(s), N 10  $\pi$ -electron ring(s), O 12  $\pi$ -electron ring(s), P 14  $\pi$ -electron ring(s), Q 16  $\pi$ -electron ring(s), R 18  $\pi$ -electron ring(s), S 20  $\pi$ -electron ring(s), T 22  $\pi$ -electron ring(s), U 24  $\pi$ -electron ring(s), and V 26  $\pi$ -electron ring(s) (provided that L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, and V each is an integer of 0 to 6, and L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V is from 1 to 6). The organic semiconductor structure has at least one liquid-crystal state at temperatures not higher than the thermal decomposition temperature.

[続葉有]

WO 03/067667 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

大きな面積で均一で、かつ高い電荷移動特性を持つ有機半導体層を形成してなる有機半導体構造物、その製造方法および有機半導体装置を提供する。少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、前記液晶性有機半導体材料が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、熱分解温度以下の温度において少なくとも一種類の液晶状態を持つ、有機半導体構造物とする。

## 明 細 書

有機半導体構造物、その製造方法、および有機半導体装置

技術分野

本発明は、液晶性の有機半導体材料を用いて有機半導体層を形成してなる有機半導体構造物、その製造方法、および有機半導体装置に関するものである。

背景技術

有機半導体装置の構成素子の代表的なものとして、有機半導体を活性層（以下、有機半導体層という。）に利用した薄膜トランジスタ（有機TFTともいう。）が挙げられる。

この薄膜トランジスタにおいて、有機半導体層は、ペンタセンに代表される分子性結晶を真空製膜して形成されている。真空製膜による有機半導体層の形成方法では、製膜条件の最適化により、 $1\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を超える高い電荷移動度の有機半導体層が得られると報告されている（Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, and T. N. Jackson, “Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics,” IEEE Electron Device Lett. 18, 606 (1997).）。しかしながら、上述した真空製膜により形成された有機半導体層は、一般に、微結晶の集合した多結晶状態となつて多くの粒界が存在し易い上、欠陥が生じ易く、そうした粒界や欠陥が電荷の輸送を阻害する。そのため、有機半導体層を真空製膜により形成する場合においては、有機半導体装置の構成素子である有機半導体層を、十分広い面積にわたって均一な性能で連続的に作することは事実上困難であつた。

一方、高い電荷移動度を示す材料として、ディスコティック液晶が知られている（D.Adam, F.Closss, T.Frey, D. Funhoff, D.Haarer, H.Ringsdorf, P.Schunaher, and K. Siemensmyer, Phys. Rev. Lett., 70, 457 (1993)）。しかしながら、このディスコティック液晶は、カラム状の分子配向に沿った一次元の電荷輸送機構に基づいて電荷の輸送が行われるので、厳密な分子配向の制御が要求され、工

業的な利用が難しいという問題があった。このディスコティック液晶を有機半導体層の構成材料に使った薄膜トランジスタの成功例は、未だ報告されていない。

また、フェニルベンゾチアゾール誘導体等の棒状（ロッド状）の液晶性材料も、液晶状態で高い電荷移動度を示すことは既に報告されている（M.Funahashi and J.Hanna, Jpn. J. Appl. Phys., 35, L703-L705(1996).）。しかしながら、棒状の液晶性材料を有機半導体層に利用した薄膜トランジスタの成功例は未だ報告されていない。なお、棒状の液晶性材料は、いくつかの液晶状態を有しているが、この液晶性材料の構造規則性が高くなるにつれて電荷の移動度は上昇する傾向にある。しかし、この液晶性材料がより構造規則性の高い結晶状態に転移すると、電荷の移動度が逆に低下ないし観測されず、当然、薄膜トランジスタの性能を発現することはなかった。

また、分子分散系の高分子材料を有機半導体材料として使用する場合には、この有機半導体材料を塗布することにより大面積にわたって均一な電荷移動特性を有する有機半導体層を形成することができる。しかしながら、形成された有機半導体層は、電荷の移動度が  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  と低く、しかも温度依存性や電場依存性があるという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決したものであって、従来困難とされていた比較的大きな面積で均一で、かつ高い電荷移動特性を持つ有機半導体層を形成してなる有機半導体構造物、その製造方法および有機半導体装置を提供するものである。

### 発明の開示

上記課題を解決するため、本発明の有機半導体構造物は、少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、前記液晶性有機半導体材料が、L個の  $6\pi$  電子系環、M個の  $8\pi$  電子系環、N個の  $10\pi$  電子系環、O個の  $12\pi$  電子系環、P個の  $14\pi$  電子系環、Q個の  $16\pi$  電子系環、R個の  $18\pi$  電子系環、S個の  $20\pi$  電子系環、T個の  $22\pi$  電子系環、U個の  $24\pi$  電子系環、V個の  $26\pi$  電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有

機化合物からなり、熱分解温度以下の温度において少なくとも一種の液晶状態を持つ。

また、本発明の他の態様としての有機半導体構造物は、少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、前記液晶性有機半導体材料が、 $L$ 個の $6\pi$ 電子系環、 $M$ 個の $8\pi$ 電子系環、 $N$ 個の $10\pi$ 電子系環、 $O$ 個の $12\pi$ 電子系環、 $P$ 個の $14\pi$ 電子系環、 $Q$ 個の $16\pi$ 電子系環、 $R$ 個の $18\pi$ 電子系環、 $S$ 個の $20\pi$ 電子系環、 $T$ 個の $22\pi$ 電子系環、 $U$ 個の $24\pi$ 電子系環、 $V$ 個の $26\pi$ 電子系環（ただし $L$ 、 $M$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $S$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $V$ はそれぞれ $0\sim 6$ の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim 6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、熱分解温度以下の温度において少なくともスメクティック液晶相状態にある。

さらに、本発明の他の態様としての有機半導体構造物は、少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、前記液晶性有機半導体材料が、 $L$ 個の $6\pi$ 電子系環、 $M$ 個の $8\pi$ 電子系環、 $N$ 個の $10\pi$ 電子系環、 $O$ 個の $12\pi$ 電子系環、 $P$ 個の $14\pi$ 電子系環、 $Q$ 個の $16\pi$ 電子系環、 $R$ 個の $18\pi$ 電子系環、 $S$ 個の $20\pi$ 電子系環、 $T$ 個の $22\pi$ 電子系環、 $U$ 個の $24\pi$ 電子系環、 $V$ 個の $26\pi$ 電子系環（ただし $L$ 、 $M$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $S$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $V$ はそれぞれ $0\sim 6$ の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim 6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、両末端に液晶性を発現するターミナルグループを有する。

本発明の態様として、前記有機半導体層が、液晶状態となる温度に保持された後に、冷却されることにより、少なくとも一部が配向結晶化した前記液晶性有機半導体材料からなることが好ましい。

また、前記有機半導体層が、液晶配向層と接する状態で積層されていることにより、前記液晶性有機半導体材料が特定の向きまたは方向に配向していることが好ましく、特に、ポリイミド系材料からなる液晶配向層上に積層されて配向していること、微少な凹凸を表面に有した硬化性樹脂からなる液晶配向層上に積層されて配向していること、または、微小な凹凸を表面に有した硬化性樹脂からなる

基板上に形成されていること、の何れかであることが好ましい。

本発明の別の態様として、有機半導体構造物は、有機半導体層と液晶配向層とを含んでなる有機半導体構造物であって、前記有機半導体層が、熱分解温度以下の所定温度において少なくとも一種類の液晶状態を有する液晶性有機半導体材料からなり、前記液晶配向層と接していることにより、前記液晶性有機半導体材料の少なくとも一部が、配向結晶化している。

上記の本発明の有機半導体構造物によれば、有機半導体層は、端部（両側端部または片側端部）に液晶性を発現する末端構造（ターミナルグループともいう。）を有する液晶性有機半導体材料で形成されているので、その液晶性有機半導体材料の自己組織化により自発的に分子性配向が実現され、結晶のような配向性をもっている。その結果、分子結晶のような優れた電荷輸送特性を発現することができる。また、高次のスメクティック液晶相を有する液晶性有機半導体材料を用いた場合には、極めて高い結晶性を有した有機半導体層を形成できる。さらに、液晶状態を有する有機半導体材料は、液晶状態を維持する温度においては流動性を有するので、その液晶状態で塗布し、その後上述の結晶状態にできる。その結果、電荷移動特性が均一で大面積の有機半導体層を形成することができる。しかも、液晶性有機半導体材料で形成された有機半導体層は、分子配向秩序によって高い結晶性を有し、分子間距離が極めて小さくなるので、ホッピング伝導による優れた電荷移動特性を示すことができる。また、液晶性有機半導体材料を配向する手段を適宜選択することにより、液晶性分子を特定の向きまたは方向に配向するように形成できるので、配向する向きまたは方向に応じた特有の機能性や電気特性を発現させることができる。

本発明の別の態様として、有機半導体構造物の製造方法は、液晶性有機半導体材料の液晶発現温度を経由または保持することにより、一旦前記液晶性有機半導体材料を液晶状態にする工程と、液晶状態の前記液晶性有機半導体材料を冷却することにより、前記液晶性有機半導体材料を配向結晶化させる工程とを含んでなる。

この発明によれば、液晶性有機半導体材料は、液晶状態を維持する温度においては流動性を有する液晶性の材料であるので、その液晶性有機半導体材料を被形

成面に塗布したり、液晶性有機半導体材料を被形成面に蒸着等により形成した後、液晶状態とすることが容易である。そして、その液晶状態の有機半導体材料を、その後徐冷して結晶状態の有機半導体層を形成することにより、電荷移動特性が均一で大面積の有機半導体層を欠陥なく形成することができる。こうして形成された有機半導体層は、液晶性有機半導体材料の自己組織化により自発的に分子性配向が実現され、結晶のような配向性をもって形成されるので、分子結晶のような優れた電荷輸送特性を示すことができるのである。

本発明の別の態様である有機半導体装置は、基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層、ドレイン電極、およびソース電極を含んでなる有機半導体装置であって、前記有機半導体層が、 $L$ 個の $6\pi$ 電子系環、 $M$ 個の $8\pi$ 電子系環、 $N$ 個の $10\pi$ 電子系環、 $O$ 個の $12\pi$ 電子系環、 $P$ 個の $14\pi$ 電子系環、 $Q$ 個の $16\pi$ 電子系環、 $R$ 個の $18\pi$ 電子系環、 $S$ 個の $20\pi$ 電子系環、 $T$ 個の $22\pi$ 電子系環、 $U$ 個の $24\pi$ 電子系環、 $V$ 個の $26\pi$ 電子系環（ただし $L$ 、 $M$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $S$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $V$ はそれぞれ $0\sim 6$ の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim 6$ とする。）を含むコアを有する液晶性有機半導体材料からなる、ことを特徴とする。本発明の有機半導体装置においては、液晶性有機半導体材料の配向方向を所定手段により特定すれば、配向方向に応じた特有の機能性や電気特性を発現させることができる。液晶性有機半導体材料の配向は、有機半導体材料を形成する面（被形成面という。例えば、ゲート絶縁層の表面など。）に、配向膜を形成したり、配向処理を施したり、あるいは、配向処理を施した層と接する形態とすることによって行うことができる。

上記の本発明の有機半導体装置においては、前記液晶性有機半導体材料中の有機半導体分子が、ゲート絶縁層の上に形成されたドレイン電極とソース電極の膜厚方向に直交し、かつ、当該ドレイン電極とソース電極の間に横列するように配向していることが好ましい。また、前記液晶性有機半導体材料中の有機半導体分子が、ゲート絶縁層の上に形成されたドレイン電極とソース電極の膜厚方向に並行に配向していることが好ましい。これらの発明によれば、液晶性有機半導体材料中の液晶性分子を特定の向きまたは方向に配向するように形成でき、配向する向きまたは方向に応じた特有の機能性や電気特性を発現させることができる。

また、上述した本発明の有機半導体装置においては、前記有機半導体材料が、熱分解温度以下の所定温度においてスメクティック液晶性を有し、かつ、電荷移動度が  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上、または正孔輸送移動度が  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上であることが好ましい。

### 図面の簡単な説明

図1は、有機半導体材料を配向処理をしない基板上に形成してなる有機半導体層の光導電性の測定結果である。

図2は、有機半導体材料を配向処理をした基板上に形成してなる有機半導体層の光導電性の測定結果である。

図3は、本発明の有機半導体装置の一例を示す断面図である。

図4は、本発明の有機半導体装置の他の一例を示す断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 1. 有機半導体構造物およびその製造方法

本発明の有機半導体構造物は、少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料（以下、単に「有機半導体材料」ともいう。）からなる有機半導体層を有するものである。また、本発明の有機半導体構造物の製造方法は、有機半導体層を形成する液晶性有機半導体材料を、液晶状態となる温度に保持した後に冷却して結晶状態とするものである。以下に、有機半導体構造物の各構成の内容、および有機半導体構造物の製造方法について具体的に説明する。

#### 有機半導体層

有機半導体層は、配向した液晶性有機半導体材料からなるものである。この有機半導体層は、液晶相において分子配向を揃えるための配向層の上、その目的で配向処理された下地の上、あるいは、電極および配向能を有する層に接する形態で形成される。この電極および配向能を有する層としては、有機半導体層の形成に続いて形成される層であってもよい。

有機半導体材料としてはL個の  $6\pi$  電子系環、M個の  $8\pi$  電子系環、N個の 1



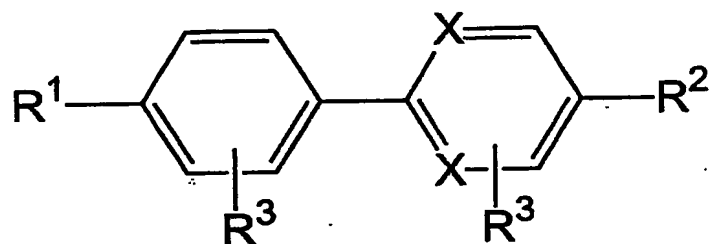
0  $\pi$  電子系環、O 個の 1 2  $\pi$  電子系環、P 個の 1 4  $\pi$  電子系環、Q 個の 1 6  $\pi$  電子系環、R 個の 1 8  $\pi$  電子系環、S 個の 2 0  $\pi$  電子系環、T 個の 2 2  $\pi$  電子系環、U 個の 2 4  $\pi$  電子系環、V 個の 2 6  $\pi$  電子系環を骨格構造の一部（これを「コア」ともいう。）に有し、その骨格構造の端部に液晶性を発現する末端構造（これを、「ターミナルグループ」ともいう。）を有する有機化合物からなるものであることが好ましい。これらの構造をとることにより、自己組織化による高い電荷輸送特性を発現するという特徴を有する有機半導体層を形成できる。このような分子構造の材料のうち、熱分解温度以下の温度で少なくとも一種類の液晶状態を持つものが適用される。なお、こうした有機半導体材料を構成する各  $\pi$  電子環の L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V は、それぞれ 0 ～ 6 の整数を表し、 $L + M + N + O + P + Q + R + S + T + U + V = 1 \sim 6$  である。

この液晶性の有機半導体材料において、6  $\pi$  電子系環としては、例えば、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、2 H-ピラン環、4 H-チオピラン環、ビリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、フラザン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環を挙げることができ、8  $\pi$  電子系環としては、例えば、ベンタレン環、インデン環、インドリジン環、4 H-キノリジン環を挙げることができ、10  $\pi$  電子系環としては、例えば、ナフタレン環、アズレン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、1-ベンゾチオフェン環、2-ベンゾチオフェン環、インドール環、イソインドール環、2 H-クロメン環、1 H-2-ベンゾピラン環、キノリン環、イソキノリン環、1, 8-ナフチリジン環、ベンゾイミダゾール環、1 H-インダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、プリン環、フタラジン環を挙げることができ、12  $\pi$  電子系環としては、例えば、ヘプタレン環、ビフェニレン環、a s-インダセン環、s-インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環を挙げることができ、14  $\pi$  電子系環としては、例えば、フェナントレン環、アントラセン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、1, 10-フェナントロリン環、フェナジン環、フェナルサジン環、テトラチアフルバレン環を挙げる

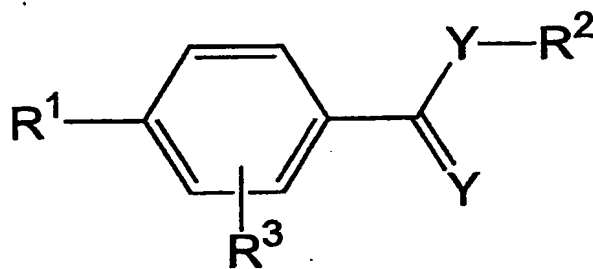
ことができ、 $16\pi$ 電子系環としては、例えば、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、ピレン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環を挙げることができ、 $18\pi$ 電子系環としては、例えば、トリフェニレン環、クリセン環、ナфтаセン環、プレイアデン環を挙げることができ、 $20\pi$ 電子系環としては、例えば、ペリレン環を挙げることができ、 $22\pi$ 電子系環としては、例えば、ピセン環、ペンタフェン環、ペンタセン環を挙げることができ、 $24\pi$ 電子系環としては、例えば、テトラフェニレン環、コロネン環を挙げることができ、 $26\pi$ 電子系環としては、例えば、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環等を挙げることができる。

これらの芳香環を構造の一部に有する骨格構造としては、例えば、下記化学式1～34に示すような構造を挙げることができる。

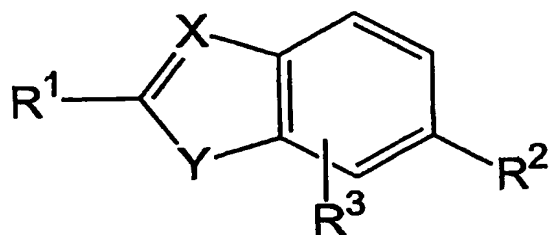
(式1)



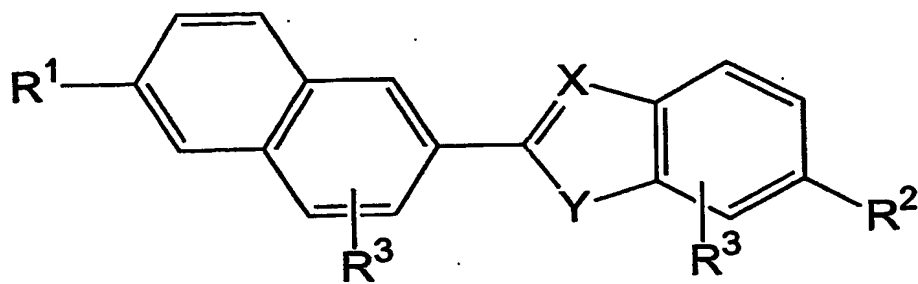
(式2)



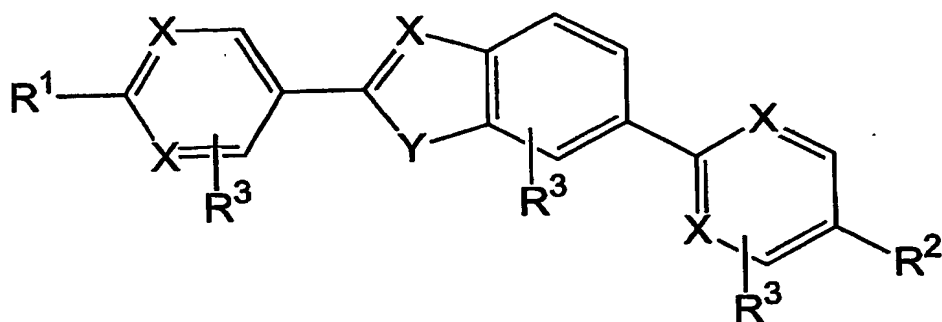
(式 3)



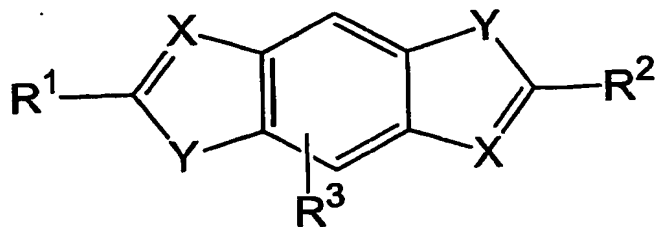
(式 4)



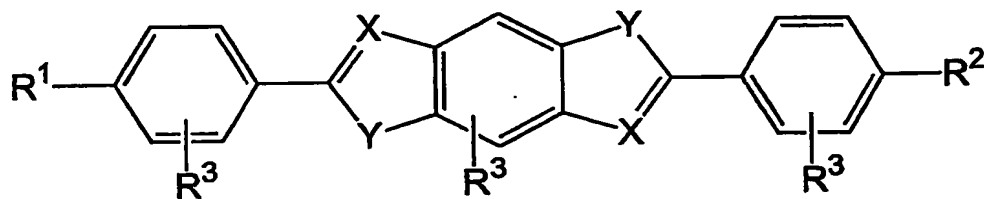
(式 5)



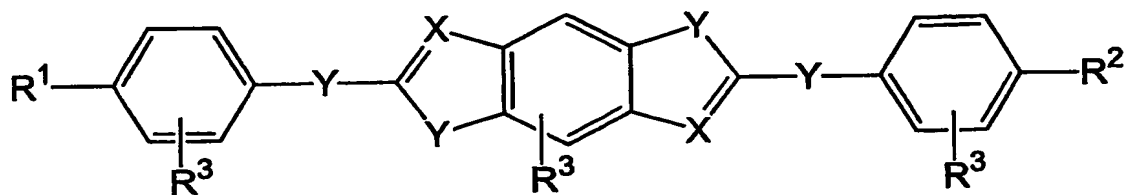
(式 6)



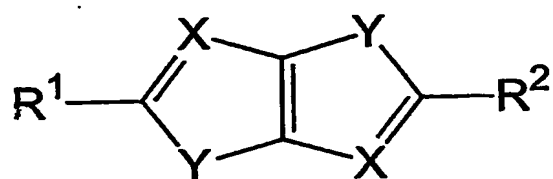
(式 7)



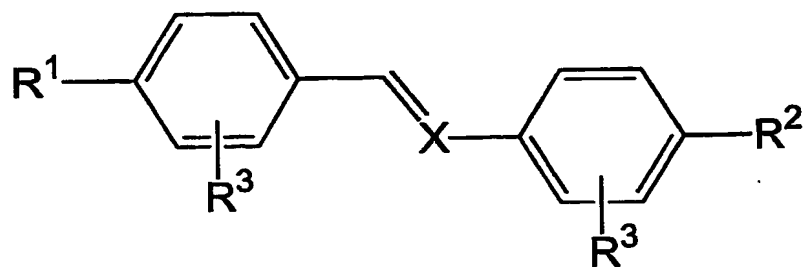
(式 8)



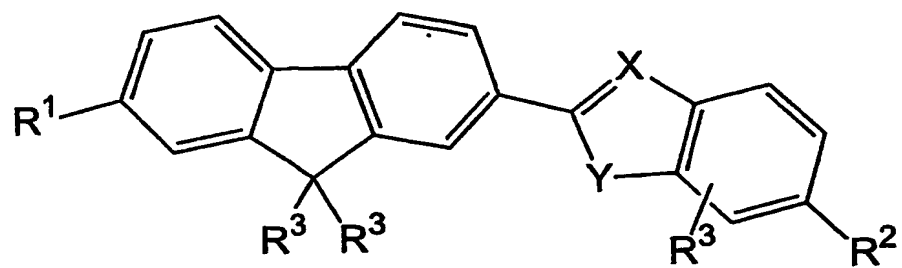
(式 9)



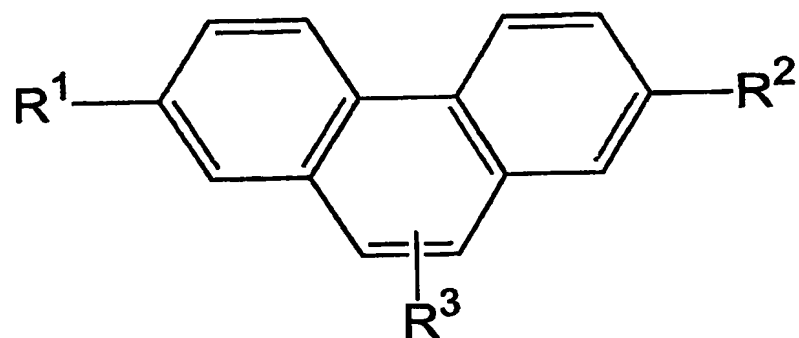
(式 10)



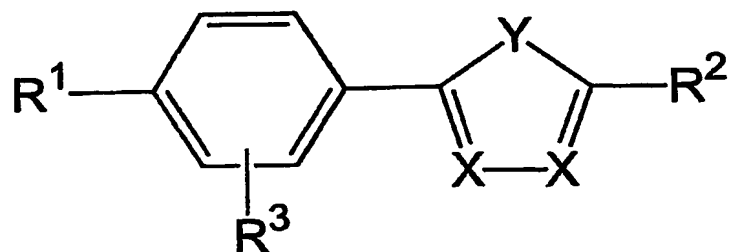
(式 1 1)



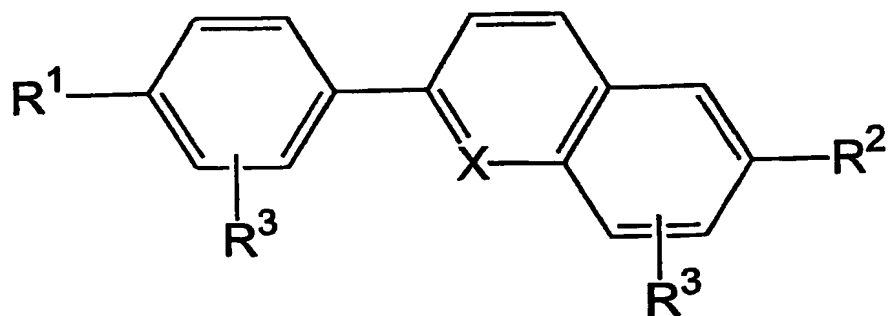
(式 1 2)



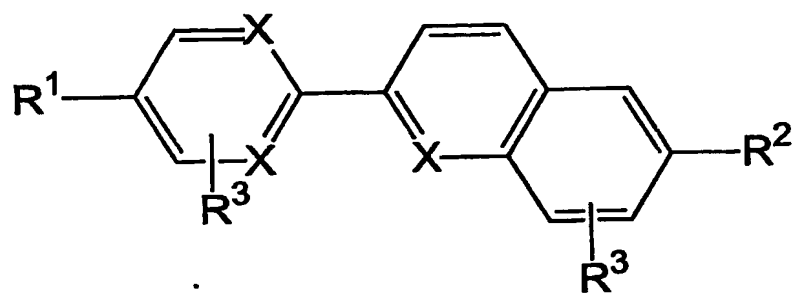
(式 1 3)



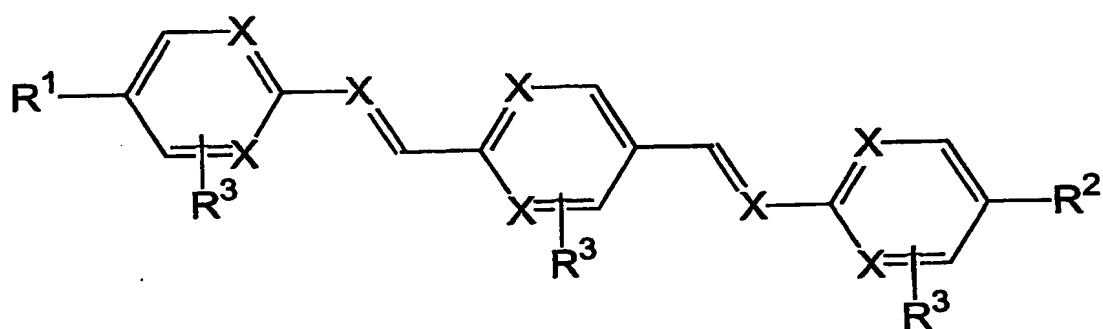
(式 1 4)



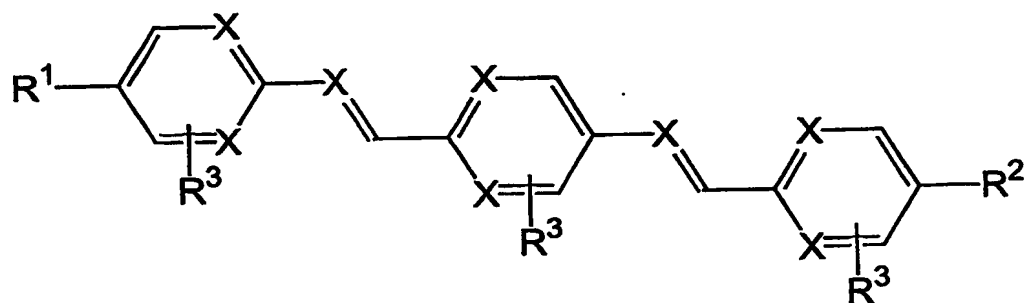
(式 15)



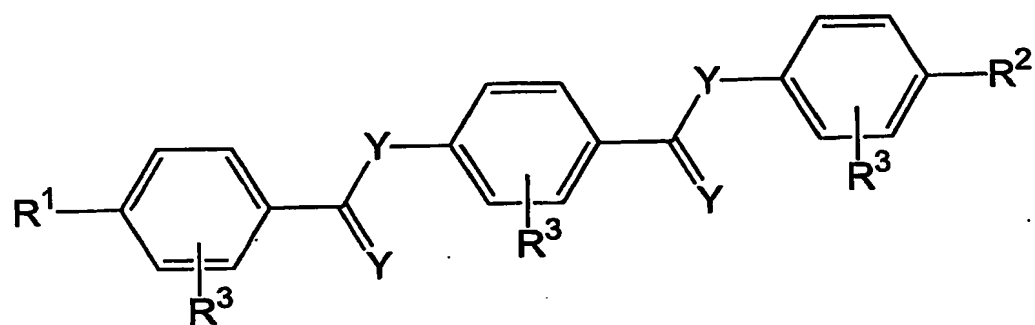
(式 16)



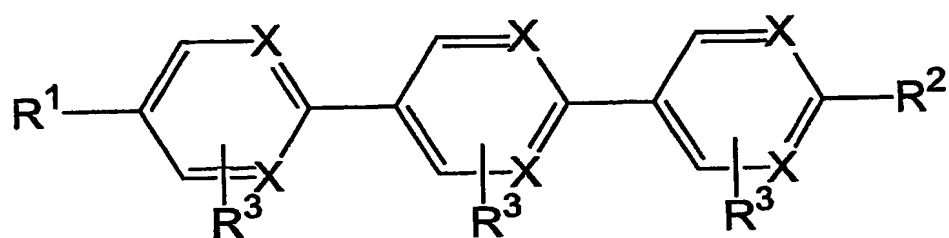
(式 17)



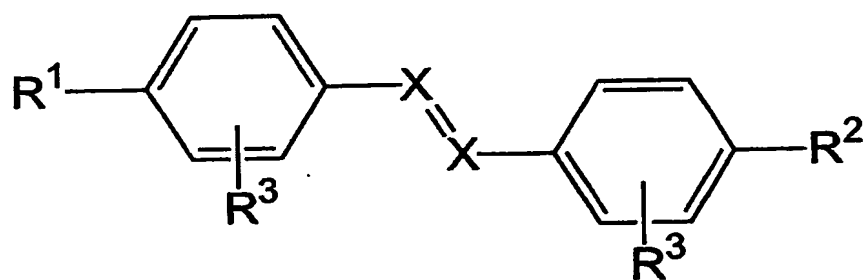
(式 18)



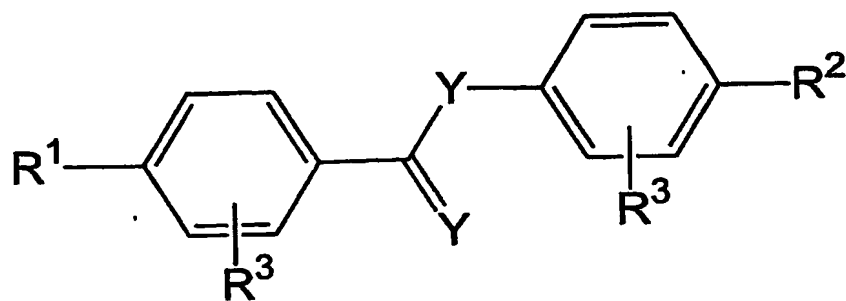
(式 19)



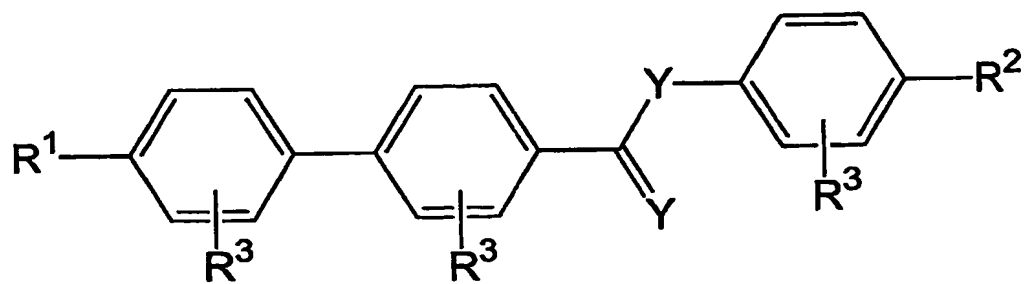
(式 20)



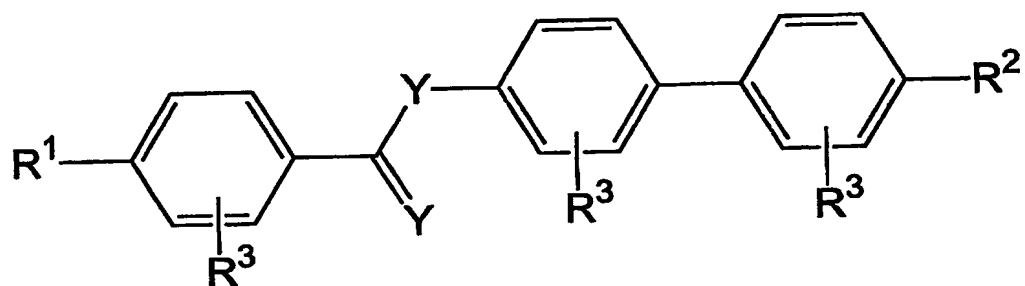
(式 21)



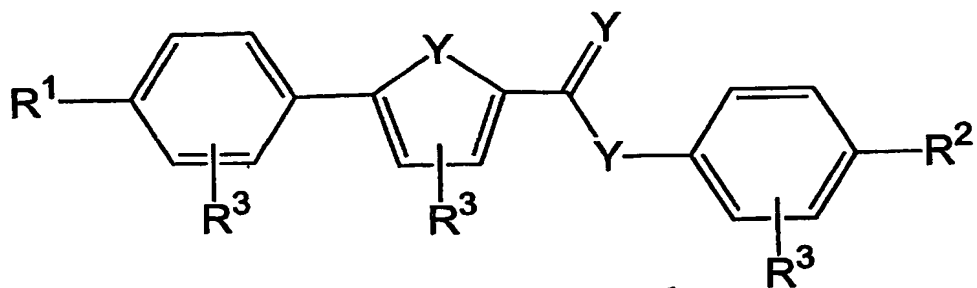
(式 2 2)



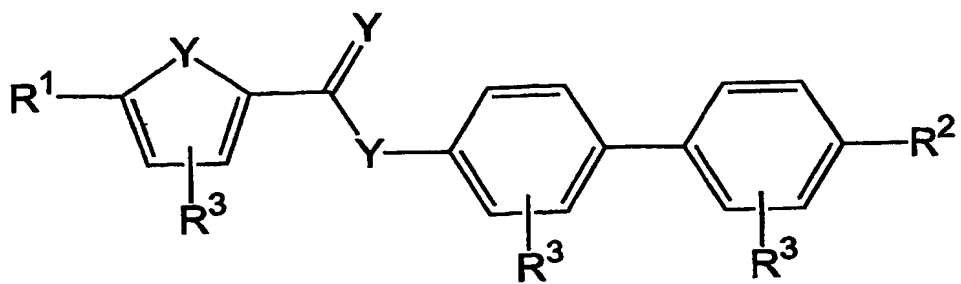
(式 2 3)



(式 2 4)

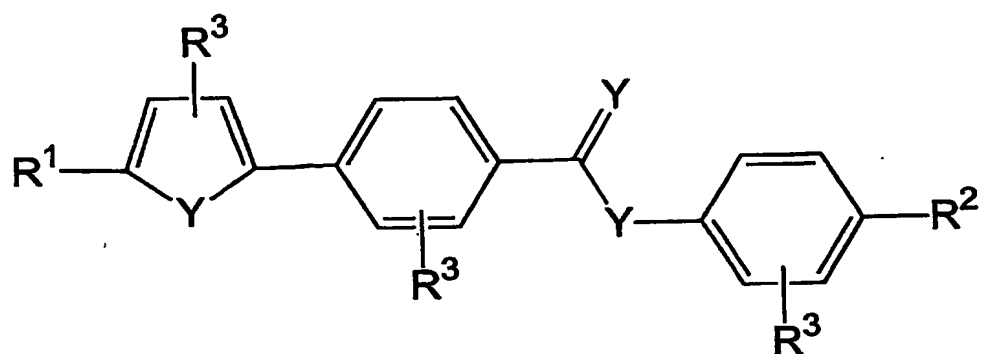


(式 2 5)

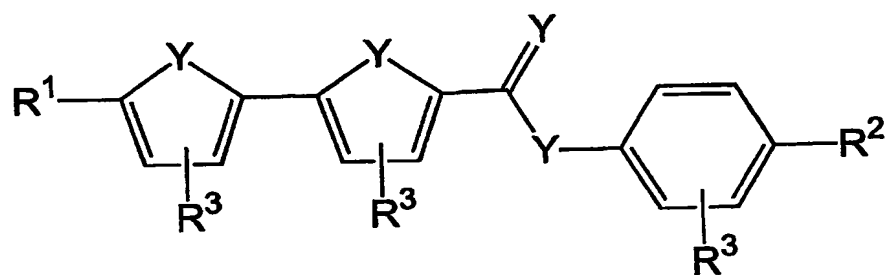




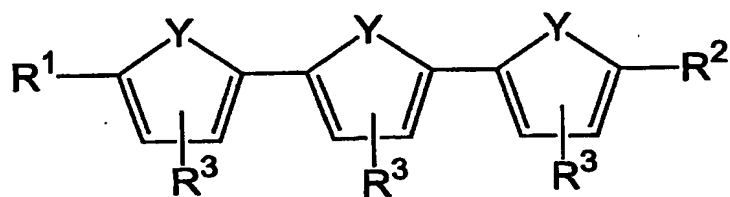
(式 2 6)



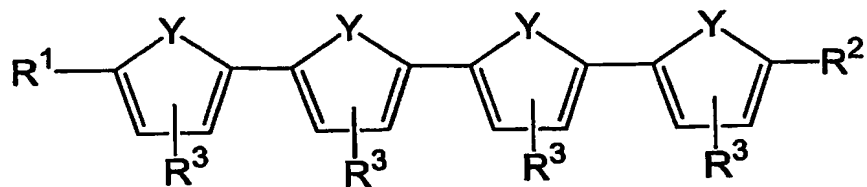
(式 2 7)



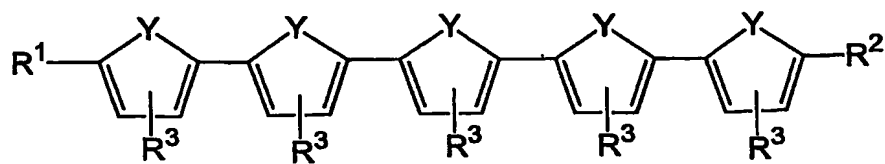
(式 2 8)



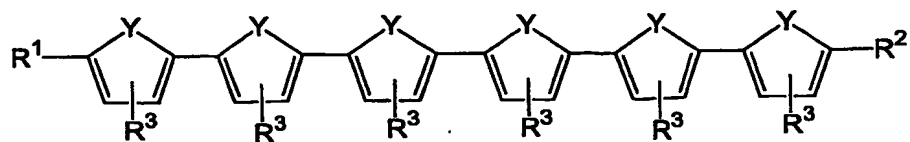
(式 2 9)



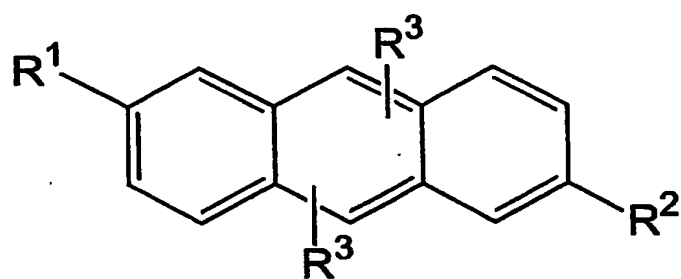
(式 3 0)



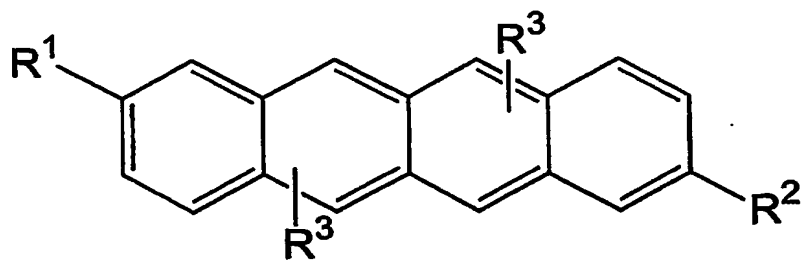
(式 3 1)



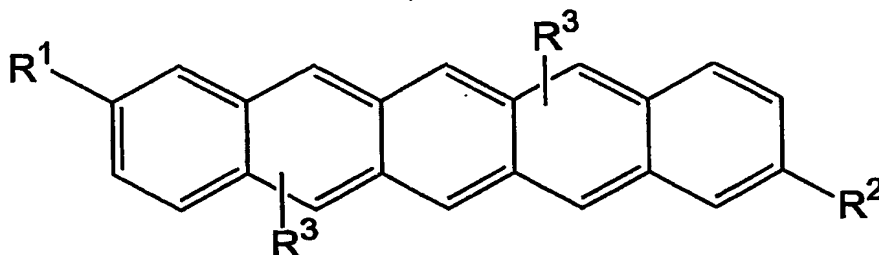
(式 3 2)



(式 3 3)



(式 3 4)



但し、上記式中の  $R^1$  および  $R^2$  は以下に示す末端構造を示し、 $R^3$  はトリフルオロメチル基、アルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、何れもが同じでもよく、また異なってもよい。また、 $X$  は  $CH$  または  $N$  を示し、 $Y$  は  $S$  または  $O$  を示す。

$R^1$  および  $R^2$  の末端構造の具体例としては、剛直な骨格構造の片端に、 $H$ （水素原子）、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等のいずれかを有し、もう一端に、置換若しくは無置換アルキル基、または、置換若しくは無置換アルキルチオ基、または、置換若しくは無置換アルコキシル基、または、置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、または、置換若しくは無置換アルキルカルボニル基を有するものが挙げられる。この場合における置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、アリール基、アシル基等を挙げることができる。

また、両末端に、置換若しくは無置換アルキル基、または、置換若しくは無置換アルキルチオ基、または、置換若しくは無置換アルコキシル基、または、置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、または、置換若しくは無置換アルキルカルボニル基を有するものが挙げられる。この場合における置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、アリール基、アシル基等の構造を有するものが挙げられる。

この有機半導体材料は、熱分解温度以下の温度において、少なくとも一種類の

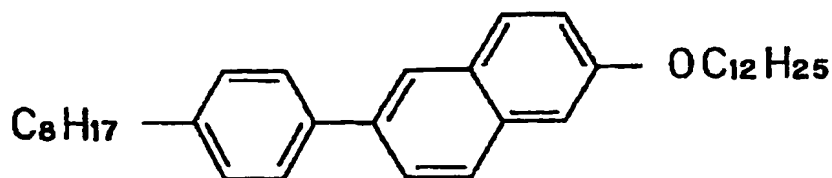
液晶状態を持っている。なお、「熱分解温度以下の温度において」とは、有機半導体材料がそれ自身熱分解されない状態を意味するものである。熱分解温度は、適用される有機半導体材料それぞれにより異なる。また、「少なくとも一種類の液晶状態」とは、複数の液晶状態を有する有機半導体材料や、液晶状態でない部分を有する有機半導体材料を適用した場合であっても、最低一種類の液晶状態を持つものが使用されるという意味である。例えば、後述するスメクティック（以下、Smともいう。）液晶においては、SmA相、SmB相、SmC相、SmD相、…等々の複数種類の液晶状態を有し、そのうち少なくとも一種類の液晶状態を持つことである。

こうした有機半導体材料の具体例として以上に挙げたものより、その電荷移動特性や、製造される有機半導体構造物に要求される特性を考慮して、本発明の有機半導体構造物に採用される有機半導体材料が選定される。選定基準とされる特性としては、電荷移動度  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上であることが挙げられる。

上述した各種の有機半導体材料のうち、スメクティック液晶相を有する材料であることが好ましい。液晶は、自己組織作用を有する材料であり、特にスメクティック液晶については自発的に分子配向が実現され、結晶のような高い配向秩序をもって形成される。スメクティック液晶性を有するで形成した有機半導体層は、分子結晶のような優れた電荷輸送特性を示すことができる。しかも、高次のスメクティック液晶で形成された有機半導体層であるほど、分子が秩序的に配向し、結晶のような高い配向性を示すので、分子間距離が極めて小さくなり、ホッピング伝導による優れた電荷移動特性を示すことができるという顕著な効果を有している。

スメクティック液晶の具体例としては、フェニルナフタレン骨格を有する下記の化学式35で表される液晶性有機半導体材料を例示することができる。

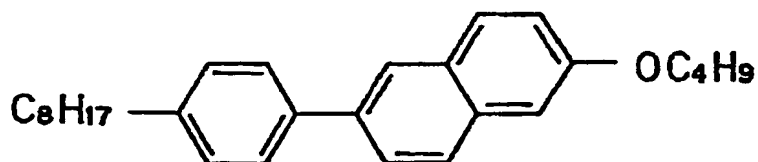
(式 35)



この化合物は、54℃以下で結晶状態となる。そのため、この化合物を、液晶相を維持または経過することができる温度である55～128℃の温度に保持し、その後0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して54℃以下にする。その結果、この化合物を、良好な配向状態を維持したまま結晶状態とすることができる。このようにして形成された該有機半導体層は、電荷移動度 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を有し、電荷輸送特性に優れた有機半導体層を得ることができる。

また、フェニルナフタレン骨格を有する下記の化学式36で表される液晶性有機半導体材料を例示することもできる。

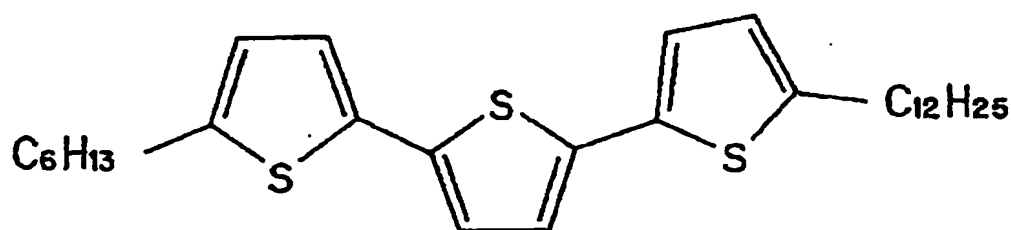
(式 36)



この化合物は、79℃以下で結晶状態となる。そのため、この化合物を、液晶相を維持または経過することができる温度である80～121℃の温度にし、その後0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して79℃以下にする。その結果、この化合物を、良好な配向状態を維持したまま結晶状態とすることができる。こうして形成した該有機半導体層は、電荷移動度 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を有し、電荷輸送特性に優れた有機半導体層を得ることができる。

また、ターチオフェン骨格を有する下記の化学式37で表される液晶性有機半導体材料を例示することもできる。

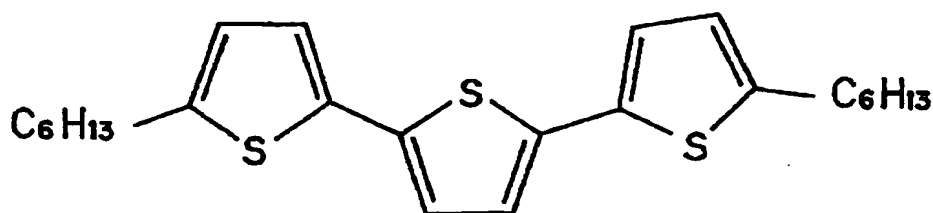
(式 3 7)



この化合物は、56℃以下で結晶状態となる。そのため、この化合物を、液晶相（SmF相）を維持または経由することができる温度である57～88℃の温度にし、その後0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して56℃以下にする。その結果、この化合物を、良好な配向状態を維持したまま結晶状態とすることができる。こうして形成した該有機半導体層は、電荷移動度 $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を有し、電荷輸送特性に優れた有機半導体層を得ることができる。

また、ターチオフェン骨格を有する下記の化学式38で表される液晶性有機半導体材料を例示することもできる。

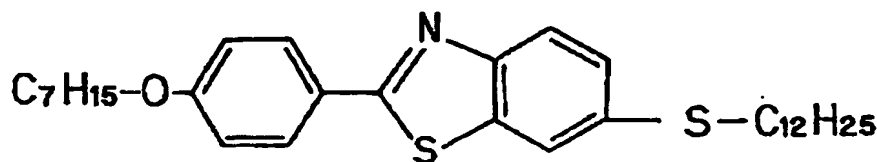
(式 3 8)



この化合物は、54℃以下で結晶状態となる。そのため、この化合物を、液晶相（SmB相）を維持または経由することができる温度である55～84℃の温度にし、その後0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して54℃以下にする。その結果、この化合物を、良好な配向状態を維持したまま結晶状態とすることができる。こうして形成した該有機半導体層は、電荷移動度 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を有し、電荷輸送特性に優れた有機半導体層を得ることができる。

また、フェニルベンゾチアゾール骨格を有する下記の化学式 39 で表される液晶性有機半導体材料を例示することもできる。

(式 39)



この化合物は、90℃以下で結晶状態となる。そのため、この化合物を、液晶相（SmA相）を維持または経過することができる温度である91～100℃の温度にし、その後0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して90℃以下にする。その結果、この化合物を、良好な配向状態を維持したまま結晶状態とすることができる。こうして形成した該有機半導体層は、電荷移動度 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ を有し、電荷輸送特性に優れた有機半導体層を得ることができる。

さらに、特開平9-316442号公報および米国特許第5,766,510号に記載されている材料からも本発明に好適な材料を選択できる。

上記の液晶性有機半導体材料の特徴として、電子および正孔の何れの電荷についても輸送する「両極性の輸送」が可能であること、および、同一の液晶相状態であればその電荷移動度の電界強度および温度に対する依存性が少ないこと、が挙げられる。

本発明の有機半導体構造物においては、有機半導体層の形成に使用する液晶性有機半導体材料の種類に応じて、その液晶性有機半導体材料が結晶相になる温度と液晶相を維持または経過できる温度との関係を考慮し、液晶相を維持または経過できる温度で有機半導体材料を形成し、その後、0.1～1.0℃/分の速度で徐冷して、結晶相が形成される温度以下にする。この場合、液晶性有機半導体材料が液晶相を維持または経過できる温度は、その種類に応じて異なるが、本発明においては、それぞれの有機半導体材料の熱分解温度以下で少なくとも一種類の液晶状態を持つ液晶性有機半導体材料であればよい。

徐冷速度が  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$  未満では、所要時間が長くなりすぎるため不都合となり、徐冷速度が  $1.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$  を超えると、結晶相の急激な体積収縮による電荷輸送に対する構造欠陥が発生する結果となり、好ましくない。

有機半導体材料を、液晶相（液晶状態からなる相のこと。）を維持または經由できる温度で被形成面に形成する方法としては、有機半導体材料を液晶状態の状態被形成面に塗布し、その後徐冷して結晶状態とする方法や、有機半導体材料を蒸着（PVC法またはCVD法を含む。）して被形成面に形成し、その後液晶相を呈する温度に加温し、一旦液晶相を経由させた後に徐冷して結晶状態とする方法、等を挙げることができる。特に、上述の有機半導体材料は、液晶状態を維持する温度において流動性を有するので、その液晶状態で塗布し、その後徐冷して結晶状態にできる。この方法によれば、電荷移動特性が均一でかつ大面積の有機半導体層を極めて容易に形成することができる。塗布方法としては、各種の塗布方法および印刷方法を適用できる。なお、本明細書において、結晶相または結晶状態とは、液晶性有機半導体材料が液晶－結晶相転移温度以下の凝集状態になっていることをいう。

結晶状態の液晶性有機半導体材料は、後述の配向手段により、その液晶性分子が一定の向きまたは方向に配向されるので、液晶性分子が分子結晶のように規則正しく配列し、液晶性分子の分子間距離の平均値も  $0.3 \sim 0.4 \text{ nm}$  となりその間隔を極めて小さくすることができる。このような分子間距離を有する結晶状態が形成された有機半導体層は、分子相互の電子相関が極めて大きくなり、キャリアのホッピング確率が大きく、高い電荷輸送特性を示すという効果がある。例えば、上述の化学式 35 のスメクティック液晶性を有する液晶性分子では、分子間距離の平均値が  $0.3 \sim 0.4 \text{ nm}$  の場合においては、電荷移動度が  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  という高い電荷輸送特性を有する。

#### 液晶配向手段

本発明の有機半導体構造物においては、上述した有機半導体層が、液晶配向層と接する状態で形成されてなり、この接触形成により特定方向に異方性配向してなる液晶性有機半導体材料により形成されている。すなわち、液晶配向手段として、有機半導体層に接するように配向層を設け、この配向層により液晶性有機半



導体材料を異方性配向させる。このように、液晶配向手段を用いて、液晶性有機半導体材料を配向させることにより、液晶状態から冷却して結晶相に転移させた場合においても、分子配向を保持させたまま結晶化することができる。またこのようにして形成された結晶は一つ一つの結晶ドメインが大きいいため、電荷移動度も大きくなるという効果を奏する。

配向手段としては、液晶性有機半導体材料を形成する面（被形成面。例えば、後述のゲート絶縁層の表面など。）に、液晶配向層を形成したり、ラビング処理等の配向処理を施したり、あるいは、配向処理を施した層と接触させたりする手段によって行うことができる。このような配向手段により、液晶性有機半導体材料の液晶性分子を特定の向きまたは方向に配向するように形成できるので、配向する向きまたは方向に応じた特有の機能性や電気特性を発現させることができる。

こうした配向手段により、液晶性有機半導体材料が、ポリイミド系材料からなる液晶配向層上に積層されて配向していること、微小な凹凸を表面に有する硬化性樹脂からなる液晶配向層上に積層されて配向していること、または、微小な凹凸を表面に有した硬化性樹脂からなる基板上に形成されていること、の何れかであることが好ましい。

液晶配向層としては、各種の液晶配向層を適用できるが、本発明の有機半導体構造物においては、ポリイミド系材料を塗布した後ラビング処理をしたもの、微小な凹凸を有した硬化性樹脂からなるもの、または、微小な凹凸を有した硬化性樹脂からなり液晶配向層と基板とが一体となっているもの、の何れかであることが好ましい。また、電場、磁場、などの外場により液晶性分子を配向させることも可能である。

特に、液晶配向層としては、ポリイミド樹脂を塗布後ラビング処理を施したものが代表的なものとして挙げられる。材料としては、この他にも、アクリル、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネート、ポリイミド等の樹脂材料を挙げることができる。なお、これらの材料は、その種類によって、液晶に対して垂直配向能を有するものと水平配向能を有するものに分類できる。塗布の具体的な

手法としては、スピコート法、キャスト法、引き上げ法等が挙げられる。こうした液晶配向層は、基板と有機半導体層との間、あるいは有機半導体層上のオーバーコート層に設けることができる。

微小な凹凸を有した硬化性樹脂からなるものとしては、例えば、硬化性樹脂からなる層を形成し、その層の表面をラビング処理することにより凹凸を形成したり、未硬化状態の硬化性樹脂の表面に、微小凹凸を賦形できる賦形部材を押圧し、その後樹脂層を硬化させることにより形成することができる。こうして得られた硬化性樹脂の表面には、微細な凹凸が形成され、液晶性有機半導体材料の液晶性分子をその向きに並べることができる。硬化性樹脂としては、アクリル系紫外線硬化性樹脂、フッ素系紫外線硬化性樹脂等が挙げられる。このとき、微小な凹凸を有した硬化性樹脂からなる液晶配向層が、基板と一体の態様となっていることが特に好ましい。

微小な凹凸は、方向の揃った微小な溝からなるものである。この凹凸部分における溝の深さは、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度、幅は、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度、また、隣接する溝のピッチは、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度である。溝の深さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、液晶分子を正しく配向できなくなり、また、 $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、溝の縁部で液晶の配向が乱れることがある。また、溝の幅が $0.05 \mu\text{m}$ 未満では溝の作製が困難となり、幅が $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、溝の中央での配向力が低下することがある。さらに、溝の形成ピッチが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、溝の作製が困難となり、また、 $2.0 \mu\text{m}$ を超えると、液晶の配向乱れを生じやすい。

本発明の有機半導体構造物においては、液晶配向層の第一の態様として、基板、液晶配向層、有機半導体層を順次積層したものを挙げることができ、液晶配向層の第二の態様として、基板、有機半導体層、液晶配向層を順次積層したものを挙げることができ、液晶配向層の第三の態様として、基板、液晶配向層、有機半導体層、液晶配向層を順次積層したものを挙げることができる。本発明においては、このように、有機半導体層が、配向処理を施した層と接する形態となるように構成されることによって、液晶性有機半導体材料を構成する液晶性分子に高い配向性を付与することができる。

### 有機半導体構造物

上述した構成からなる有機半導体構造物について、図1および図2を参照しながら更に詳しく説明する。

図1は、フェニルナフタレン骨格を有する有機半導体材料からなる有機半導体層を、配向処理をしない基板上に形成し、得られた有機半導体層の光導電性を測定したものである。なお、図1(A)は、液晶相(90℃、SmB相)での光導電性の測定結果であり、図1(B)は、結晶相(65℃)での光導電性の測定結果である。配向処理をしない場合には、結晶相での結晶粒界(構造欠陥)の影響により、ほとんど光導電性が得られていない。

図2は、フェニルナフタレン骨格を有する有機半導体材料からなる有機半導体層を、基板上に形成し、該有機半導体材料を、液晶状態とした後に徐冷して、配向処理を施し、得られた有機半導体層の光導電性を測定したものである。配向処理をした場合においては、結晶状態でも高い光導電性が得られた。しかも、スメクティック層よりも大きな光電流が観測されている。なお、図2において、ISOは等方相、SmAはスメクティックA相、SmBはスメクティックB相、Kは結晶相のことである。

こうした現象については、次のように推察される。すなわち、ロッド状(棒状)の液晶性有機半導体材料の電荷輸送特性は、スメクティック液晶状態のグレイン構造に影響されないことが知られているが、配向処理をしないで結晶化させると、おそらくグレイン構造が微結晶に変化することにより結晶間の欠陥が発生し、電荷の移動を妨げるからだと考えられる。これに対し配向処理層(液晶配向層に同じ。)に接触している、例えばスメクティック液晶状態の有機半導体層は、近接した場以外にも配向処理層に起因する遠距離に渡る構造秩序性を持ち、液晶状態から結晶状態に変化するときにもその遠距離秩序性を維持して結晶化するため、小さな多結晶の集合体になることはないと考えられる。そのため結晶においても高い移動度を示し、スメクティック液晶状態よりも高い移動度を示す温度領域もあることがわかる。

液晶性を持つロッド状の有機半導体材料の結晶相は、高い電荷移動度を持ち、これを利用した有機半導体構造物は高い性能を持つ。こうした有機半導体構造物

を有する有機半導体装置として、例えば、トランジスタ、有機EL、太陽電池、センサー、等は、これまでにない高い性能を示すことができる。特に、有機EL素子に用いた場合には、分子配向に由来する高い偏光発光を示すことができる。

なお、液晶性を有するロッド状の有機半導体材料は、それ自身でもエレクトロルミネッセンスを示すが、発光中心となりうる有機物に側鎖を導入して、母材たる液晶性有機半導体に添加することにより、有機半導体の電荷移動パスと発光中心の有機物の位置関係を制御することができ、発光効率を向上させることができる。

このような有機半導体材料を用いた有機ELの構成としては、例えば、

- (i) 基板／電極／液晶配向層／液晶性有機半導体層／電極、
- (ii) 基板／電極／液晶性有機半導体層／液晶配向層／電極／基板、
- (iii) 基板／液晶配向層／電極／液晶性有機半導体層／電極、
- (iv) 基板／電極／液晶配向層／液晶性有機半導体層／液晶配向層／電極／基板、

または、

- (v) 基板／電極／液晶配向層／電極／液晶配向層／基板、

とすることができる。

## 2. 有機半導体装置

本発明の有機半導体装置101は、図3および図4に示すように、少なくとも基板11、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層14、ドレイン電極15およびソース電極16で構成される。この有機半導体装置101は、有機半導体層14が、上述した本発明の有機半導体構造物を構成する有機半導体材料で形成されている。

構成の一例としては、基板11上に、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層14、ドレイン電極15とソース電極16、保護膜17の順に構成される逆スタガー構造、または、基板11上に、ゲート電極12、ゲート絶縁層13、ドレイン電極15とソース電極16、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層14、保護膜（図示しない。）の順に構成されるコプラナー構造、を挙げることができる。こうした構成からなる有機半導体装置101は、ゲート電極12に印加される電圧の極性に応

じて、蓄積状態または空乏状態の何れかで動作する。以下、有機半導体装置の構成部材について詳細に説明する。

### 基板

基板 11 は、絶縁性の材料であれば広い範囲の材料から選択することができる。例えば、ガラス、アルミナ焼結体などの無機材料、ポリイミド膜、ポリエステル膜、ポリエチレン膜、ポリフェニレンスルフィド膜、ポリパラキシレン膜等の各種の絶縁性材料を挙げることができる。特に、高分子化合物からなる膜を用いると、軽量でフレキシブルな有機半導体装置を作製することができるので、極めて有用である。なお、本発明で適用される基板 11 の厚さは、 $25\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$  程度である。

### ゲート電極

ゲート電極 12 は、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機材料からなる電極または導電性インキを塗布して形成した電極であることが好ましい。これらの電極は、有機材料や導電性インキを塗布して形成できるので、電極形成プロセスが極めて簡便となるという利点がある。塗布法の具体的な手法としては、スピンコート法、キャスト法、引き上げ法等が挙げられる。

なお、電極として金属膜を形成する場合には、既存の真空成膜法を用いることができ、具体的には、マスク成膜法またはフォトリソグラフ法を用いることができる。この場合には、金、白金、クロム、パラジウム、アルミニウム、インジウム、モリブデン、ニッケル等の金属、これら金属を用いた合金、ポリシリコン、アモルファスシリコン、錫酸化物、酸化インジウム、インジウム・錫酸化物 (ITO) 等の無機材料を、電極形成用の材料として挙げることができる。また、これらの材料を 2 種以上併用してもよい。

ゲート電極の膜厚は、その材質の導電率によるが、 $50 \sim 1000\text{nm}$  程度であることが好ましい。ゲート電極の厚さの下限は、電極材料の導電率および下地基板との密着強度によって異なる。ゲート電極の厚さの上限は、後述のゲート絶縁層およびソース・ドレイン電極対を設けた際に、下地基板とゲート電極の段差部分におけるゲート絶縁層による絶縁被覆が十分で、かつその上に形成する電極パターンに断線を生ぜしめないことが必要である。特に、可とう性がある基板を

使用した場合には、応力のバランスを考慮する必要がある。

### ゲート絶縁層

ゲート絶縁層 13 は、上記のゲート電極 12 と同じように、有機材料を塗布して形成したものであることが好ましく、使用される有機材料としては、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネート、ポリイミド等を挙げることができる。塗布法の具体的な手法としては、スピンコート法、キャスト法、引き上げ法等が挙げられる。

なお、CVD法等の既存パターンプロセスを用いて形成してもよく、その場合には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiNx}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機材料が好ましく使用される。また、これらの材料を2種以上併用してもよい。

有機半導体装置の移動度は電界強度に依存するので、ゲート絶縁層の膜厚は、50～300 nm程度であることが好ましい。このときの絶縁耐圧は、2 MV/cm以上であることが望ましい。

### ドレイン電極およびソース電極

ドレイン電極 15 およびソース電極 16 は、仕事関数の大きい金属で形成されることが好ましい。その理由としては、後述する液晶性有機半導体材料は、電荷を輸送するキャリアがホールであることから、有機半導体層 14 とオーミック接触していることが必要となるからである。ここでいう仕事関数とは、固体中の電子を外部に取り出すのに必要な電位差であり、真空準位とフェルミ準位のエネルギー差を電荷量で割った値として定義される。好ましい仕事関数としては、4.6～5.2 eV程度であり、具体的には、金、白金、透明導電膜（インジウム・スズ酸化物、インジウム・亜鉛酸化物等）等が挙げられる。透明導電膜は、スパッタリング法、電子ビーム（EB）蒸着法で形成することができる。

なお、本発明で適用されるドレイン電極 15 およびソース電極 16 の厚さは、50～100 nm程度である。

### 有機半導体層

有機半導体層 14 は、配向した液晶性有機半導体材料により形成された層であ

り、例えば、上述した液晶性有機半導体材料に上述した配向処理を施した後、配向した該液晶性有機半導体材料を結晶状態とすることにより形成される。具体的な有機半導体材料は、既に説明したとおりである。

有機半導体材料の配向処理や液晶配向層等についても上述した通りである。すなわち、本発明においては、液晶性有機半導体材料を用いるので、その液晶性分子は、上述した配向処理により一定の向きまたは方向に配向される。配向処理されて結晶相となった有機半導体層 14 は、従来知られている有機半導体層に比べても、クラックの発生等がなく、そうしたクラックに基づく電荷輸送速度の低下等の弊害が生じないという優れた効果を有している。

液晶性分子の配向態様としては、(i) 図3に示すように、ゲート絶縁層 13 の上に形成されたドレイン電極 15 とソース電極 16 の膜厚方向に直交し、かつ、当該ドレイン電極 15 とソース電極 16 の間に横列するように配向している態様、または、(ii) 図4に示すように、ゲート絶縁層 13 の上に形成されたドレイン電極 15 とソース電極 16 の膜厚方向に平行に配向している態様、等を挙げることができる。

図3および図4に示す態様の有機半導体層 14 において、隣接する棒状の液晶性分子は、上述のように、その分子間距離が 0.3 ~ 0.4 nm 程度となるよう配列しているので、例えばスメクティック液晶系における S m A 相の場合は、分子間距離が小さい S m 層の面内方向と、分子間距離が 3 nm 以上と大きい S m 層に垂直な面間方向とでは、電荷輸送特性に大きな異方性が現れる。こうした電荷輸送特性についての異方性は、液晶性有機半導体材料の自己組織化により自発的に分子性配向が実現され、結晶のような配向性をもって形成されることに基づくものである。

このようにして形成される有機半導体層は、欠陥のない均一な大面積の有機半導体層を形成することができるという特徴的な効果がある。また、有機半導体層 14 の奏する電子輸送速度としては、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上または正孔輸送速度が  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上であることがより好ましく、そうした特性値になるように、液晶性有機半導体材料や配向処理等を随時検討して該有機半導体層を形成することができる。有機半導体層 14 がこうした電荷輸送速度を有することに

より、例えば、有機薄膜トランジスタの駆動電圧の低減に寄与したり、応答速度の向上に寄与できるという利点がある。

なお、液晶性有機半導体材料を形成する被形成面がゲート絶縁層または基板である場合には、そのゲート絶縁層または基板をラビング処理することにより、配向処理膜と、ゲート絶縁層または基板とを一体のものとすることができる。

配向制御層の膜厚は、ドレイン電極 15 およびソース電極 16 と、有機半導体層 14 とのオーミック接触を妨げない範囲（0.5～10 nm）であることが望ましい。

#### 層間絶縁層

有機半導体装置 101 には、層間絶縁層を設けることが望ましい。層間絶縁層は、ゲート絶縁層 13 上にドレイン電極 15 およびソース電極 16 を形成する際に、ゲート電極 12 の表面の汚染を防ぐことを目的として形成される。したがって、層間絶縁層は、ドレイン電極 15 およびソース電極 16 を形成する前にゲート絶縁層 13 の上に形成される。そして、ソース電極 15 およびドレイン電極 16 が形成された後においては、チャネル領域上方に位置する部分を完全に除去または一部を除去するように加工される。除去される層間絶縁層領域は、ゲート電極 12 のサイズと同等であることが望ましい。

層間絶縁層を構成する材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機材料や、ポリクロロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、シアノエチルプルラン、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等の有機材料が挙げられる。

#### 有機半導体装置

本発明の有機半導体装置においては、その構成として、

- (i) 基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる。）／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層（／保護層）、
- (ii) 基板／ゲート電極／ゲート絶縁層／ソース・ドレイン電極／液晶配向層／液晶性有機半導体層（／保護層）、
- (iii) 基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／液晶性有機



半導体層／ソース・ドレイン電極／（保護層）、

（iv）基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／液晶性有機半導体層／ソース・ドレイン電極がパタニングされた基板（保護層を兼ねる）、

（v）基板／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる）／ゲート電極／基板（保護層を兼ねる）、または、

（vi）基板（配向層を兼ねる）／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層／ゲート絶縁層／ゲート電極／基板（保護層を兼ねる）、  
とすることもできる。

こうした有機半導体装置は、セル構造を形成した後、毛細管現象を利用してセル内に液晶を注入し、徐冷してその液晶性有機半導体材料を結晶化させることが、製法上容易であるが、有機半導体材料を蒸着または塗布により形成したものであってもよい。

### 実施例

以下に、実施例を挙げて、本発明について更に詳しく説明する。

有機半導体装置の構成を、基板／ゲート電極／ゲート絶縁層（液晶配向層を兼ねる。）／ソース・ドレイン電極／液晶性有機半導体層（／保護層）として形成した。この実施例においては、ガラス基板上に液晶性有機半導体材料を製膜し、その後に液晶相まで昇温して液晶状態とした後、徐冷して結晶相とした。

#### 基板

中性洗剤、純水、アセトン、IPAを順に用いて超音波洗浄したガラス基板（厚さ1.1mm、コーニング1737）を用いた。

#### ゲート電極

ゲート電極は、基板上に、Au（厚さ300nm）の短冊状パターン（電極幅100μm、電極間5mm）をメタルマスクを介して抵抗加熱蒸着して形成した。なお、同様の電極パターンとしては、ITO電極をウェットプロセスにてパタニングしても形成できる。

#### ゲート絶縁層およびその配向処理

（a）液晶性有機半導体材料の構成分子を基板に水平に配向させた場合（図3を

参照。)；

ゲート絶縁層として、感光性ポリイミド（東レ：UR-3140を109とり、それをnメチルピロリドン25gで希釈したもの。）をスピン塗布し、100℃にて乾燥後露光現像することによりゲート電極端子を露出させた。その後、最高温度350℃で焼成した後、膜厚300nmのゲート絶縁層を形成した。

こうして形成したポリイミド膜の表面をラビング（48mmのローラーに巻き付けたポリエステルをラビング布に用い、1200rpm、基板移動速度600mm/min）にて配向処理した。ラビング方向は、チャンネル長方向（電荷輸送方向）に対して平行となる方向、垂直となる方向にてそれぞれ行った。

本実施例においては、この配向処理に対して本実施例で用いた液晶性有機半導体材料は水平配向するので、液晶配向方向による電荷輸送の異方性（分子長軸方向、単軸方向の電荷輸送特性の差異）がTFTの特性に及ぼす効果について比較を行った。

（b）液晶性有機半導体材料の構成分子を基板に垂直に配向させた場合（図4を参照。）；

RFスパッタ法にて上記ゲート電極を配した基板上に、SiO<sub>2</sub>膜100nmを形成（出力100W×30分）した。この基板上で、本実施例で用いた液晶性有機半導体材料は垂直配向するので、TFTを構成した際の電荷は分子長軸に垂直な方向に輸送されるものが支配的となる。この場合においては、上記の水平配向でチャンネル長方向に対して垂直となる方向にラビングを行った場合と同様の電荷輸送となるが、電荷注入に対する液晶側鎖構造が及ぼす影響とTFTの特性に対する効果についての知見を得た。

#### ソース・ドレイン電極

ソース・ドレイン電極パッド（チャンネル長50μm、チャンネル幅4mm）として、Auを抵抗加熱蒸着にてメタルマスクを用いて形成した（電極厚さ100nm）。なお、ソース・ドレイン電極パッドからの引き出し電極線として、Alを用いた。

#### 液晶性有機半導体層

液晶性有機半導体材料として、化学式37で示した6-TTP-12を使用し

たこの液晶性有機半導体材料を、メタルマスクを用いて  $4\text{ mm} \times 100\text{ }\mu\text{ m}$  の長方形パターンが上記で形成したソース・ドレイン間に、チャネルが形成されるような配置で抵抗加熱蒸着にて形成した。厚さ  $50\text{ nm}$  の有機半導体層を得た後に、これを  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで加熱し、液晶相に転移させた。その後、 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で冷却し、液晶相の配向状態に由来する良好な配向状態を保った結晶相の機能膜を得た。

### 特性評価

(a) 液晶性有機半導体材料の構成分子を基板に水平に配向させた場合 (図3を参照。)、すなわち、ゲート絶縁層に膜厚  $300\text{ nm}$  で形成したポリイミドを用い、チャネル長  $50\text{ }\mu\text{ m}$ 、チャネル幅  $4\text{ mm}$  となるようにソース電極、ドレイン電極を形成し、化合物37で示した 6-TTP-12 を有機半導体層として用いた有機半導体素子の場合；

この有機半導体素子について、作成直後の微多結晶状態の素子 (比較例1)、および、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの昇温により液晶相に相転移させた後に  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  のレートで徐冷して結晶相とした素子 (実施例1)、をそれぞれ作製した。そして、それぞれの素子について、ソースドレイン間電圧  $V_{ds}$  :  $0 \sim -30\text{ V}$ 、ゲート電圧  $V_g$  :  $0 \sim -30\text{ V}$  の範囲で電圧を印加し、ソースドレイン間の電流  $I_{ds}$  がゲート電圧  $V_g$  の印加によって変化する挙動を測定し、評価した。

比較例1の素子は液晶相を経由していない。当該素子においては、上記測定電圧範囲において、ゲート電圧に依存するドレイン電流の顕著な変化は観測されなかった。

これに対して、実施例1の素子は、液晶相を経由して結晶相となった素子であり、上記測定範囲内において、一定の  $V_{ds}$  条件下ではゲート電圧の絶対値を大きくするにつれてドレイン電流が増大し、ゲート電圧を一定に保った条件下ではソースドレイン間の印加電圧の絶対値を増加させるにつれてドレイン電流が増大し、さらにソースドレイン間の印加電圧の絶対値を増加させると、いわゆる有機トランジスタにおけるドレイン電流が飽和領域に達した。

こうした傾向は、ソース電極・ドレイン電極を形成する前のゲート絶縁膜表面を「チャネル幅の方向」 (チャネル長方向に対して垂直となる方向) にラビング

した素子について特に顕著に表れ、その場合における有機半導体層の電荷移動度は、ドレイン電流の飽和領域における  $V_g$ 、 $V_{ds}$  及び②の素子の構造に基づき、 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  の数値が得られた。

なお、前記の有機半導体材料（化学式 37 で示した 6-TTP-12）の電荷移動度を、対向電極基板対（サンドウィッチ型）の試料構成にして TOF 法によって測定した場合、その相系列に対応する電荷移動度は次の通りであった。結晶相（測定不可能）/ $56^\circ\text{C}$ /SmF 相（ $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ）/ $88^\circ\text{C}$ /等方相（ $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ）

上述の結果より、従来の手法に相当する比較例 1 の素子は、結晶相であっても高速の電荷輸送現象および良好なトランジスタ特性が得られなかった。これに対し、本発明に係る実施例の素子は、良好な電荷移動度を有すると共に、従来の高移動度を呈する有機トランジスタと比較して極めて簡便な手法で実現できた。

一方、ソース電極・ドレイン電極を形成する前のゲート絶縁膜表面を「チャンネル長の方向」（チャンネル長方向に対して平行となる方向）にラビングした素子においては、その有機半導体層の電荷移動度は、ドレイン電流の飽和領域における  $V_g$ 、 $V_{ds}$ 、および実施例 1 の素子の構造に基づき、 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以下の数値が得られた。この値は、上述した「チャンネル幅の方向」にラビングした素子に比べて小さい値を示している。その理由としては、使用した液晶性有機半導体材料の電荷輸送にかかわるホッピングサイトが材料分子内の骨格構造における共役系の重なりであるのに対して、この実施例に用いたターミナルグループとしてのアルキル鎖は導電パスとしての骨格構造の分子配列間で絶縁層として働いているために、同一材料で有機半導体の分子配列方向に従った導電特性の異方性が実現されたと考えられる。

（b）液晶性有機半導体材料の構成分子を基板に垂直に配向させた場合（図 4 を参照。）、すなわち、ゲート絶縁層に膜厚 100 nm で形成した  $\text{SiO}_2$  を用い、チャンネル長 50  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 4 mm となるようにソース電極、ドレイン電極を形成し、化合物 37 に示した 6-TTP-12 を有機半導体層として用いた有機半導体素子の場合；

この有機半導体素子について、作成直後の微多結晶状態の素子（比較例 2）、

60℃までの昇温により液晶相に相転移させた後に0.1℃/minのレートで徐冷して結晶相とした素子（実施例2）、をそれぞれ作製した。そして、それぞれの素子について、ソースドレイン間電圧 $V_{ds}$ ：0～-30V、ゲート電圧 $V_g$ ：0～-30Vの範囲で電圧を印加し、ソースドレイン間の電流 $I_{ds}$ がゲート電圧 $V_g$ の印加によって変化する挙動を測定し、評価した。

この（b）の場合においても、上述の（a）の場合と同様に、液晶相を経由していない比較例2の素子においては、上記測定電圧範囲において、ゲート電圧に依存するドレイン電流の顕著な変化は観測されなかった。

これに対して、実施例2の素子は、液晶相を経由して結晶相となった素子であり、上述の（a）の場合と同様にトランジスタ特性が発現し、有機半導体層の電荷移動度として $2 \sim 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の数値が得られ、本発明によって容易に有機トランジスタが実現されることが示された。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、

前記液晶性有機半導体材料が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、熱分解温度以下の温度において少なくとも一種類の液晶状態を持つ、有機半導体構造物。

2. 少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、

前記液晶性有機半導体材料が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、熱分解温度以下の温度において少なくともスメクティック液晶相状態を持つ、有機半導体構造物。

3. 少なくとも一部に、配向した液晶性有機半導体材料からなる有機半導体層を有する有機半導体構造物であって、

前記液晶性有機半導体材料が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電

子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなり、両末端に液晶性を発現するターミナルグループを有する、有機半導体構造物。

4. 前記有機半導体層が、液晶状態となる温度に保持された後に、冷却されることにより、少なくとも一部が配向結晶化した前記液晶性有機半導体材料からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体構造物。

5. 前記有機半導体層が、液晶配向層と接する状態で形成されてなり、この接触形成により、前記液晶性有機半導体材料が特定方向に異方性配向してなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機半導体構造物。

6. 前記液晶配向層が、ポリイミド系材料からなる、請求項5に記載の有機半導体構造物。

7. 前記液晶配向層が、微小凹凸を表面に有する硬化性樹脂からなる、請求項5に記載の有機半導体構造物。

8. 前記液晶配向層が、基材と微小凹凸を表面に有する硬化性樹脂とからなる、請求項5に記載の有機半導体構造物。

9. 請求項1～3のいずれか1項に記載の有機半導体構造物を製造する方法であって、液晶性有機半導体材料の液晶発現温度を経由または保持することにより、一旦前記液晶性有機半導体材料を液晶状態にする工程と、液晶状態の前記液晶性有機半導体材料を冷却することにより、前記液晶性有機半導体材料を配向結晶化させる工程、とを含む、有機半導体構造物の製造方法。

10. 基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、有機半導体層、ドレイン電極、およびソース電極を含んでなる有機半導体装置であって、

前記有機半導体層が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する液晶性有機半導体材料からなる、有機半導体装置。

11. 前記液晶性有機半導体材料を構成する有機液晶性分子が、前記ゲート絶縁層の上に形成されたドレイン電極およびソース電極の膜厚方向と直交する方向で、かつ、当該ドレイン電極とソース電極との間に横列する方向に配向している、請求項10に記載の有機半導体装置。

12. 前記液晶性有機半導体材料を構成する有機液晶性分子が、前記ゲート絶縁層の上に形成されたドレイン電極とソース電極の膜厚方向に並行して配向している、請求項10に記載の有機半導体装置。

13. 前記液晶性有機半導体材料が、熱分解温度以下の所定温度においてスメクティック液晶性を有し、かつ、電荷移動度が $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上、または正孔輸送移動度が $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上である、請求項10～12のいずれか1項に記載の有機半導体装置。

14. 有機半導体層と液晶配向層とを含んでなる有機半導体構造物であって、前記有機半導体層が、熱分解温度以下の所定温度において少なくとも一種の液晶状態を有する液晶性有機半導体材料からなり、かつ、前記液晶配向層と接して形成されてなり、前記液晶性有機半導体材料の少なくとも一部が、配向結晶化している、有機半導体構造物。



15. 記液晶性有機半導体材料が、L個の $6\pi$ 電子系環、M個の $8\pi$ 電子系環、N個の $10\pi$ 電子系環、O個の $12\pi$ 電子系環、P個の $14\pi$ 電子系環、Q個の $16\pi$ 電子系環、R個の $18\pi$ 電子系環、S個の $20\pi$ 電子系環、T個の $22\pi$ 電子系環、U個の $24\pi$ 電子系環、V個の $26\pi$ 電子系環（ただしL、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、Vはそれぞれ0～6の整数を表し、 $L+M+N+O+P+Q+R+S+T+U+V=1\sim6$ とする。）を含むコアを有する有機化合物からなる、請求項14に記載の有機半導体構造物。

16. 前記有機半導体層が、液晶状態となる温度に保持された後に、冷却されることにより、少なくとも一部が配向結晶化した前記液晶性有機半導体材料からなる、請求項14または15に記載の有機半導体構造物。

17. 前記液晶配向層が、ポリイミド系材料からなる、請求項14～16のいずれか1項に記載の有機半導体構造物。

18. 前記液晶配向層が、微小凹凸を表面に有する硬化性樹脂からなる、請求項14～16のいずれか1項に記載の有機半導体構造物。

19. 前記液晶配向層が、基材と微小凹凸を表面に有する硬化性樹脂とからなる、請求項14～16のいずれか1項に記載の有機半導体構造物。

20. 請求項14～19のいずれか1項に記載の有機半導体構造物の、有機トランジスタ、有機EL、有機電子デバイス、または有機太陽電池としての使用。

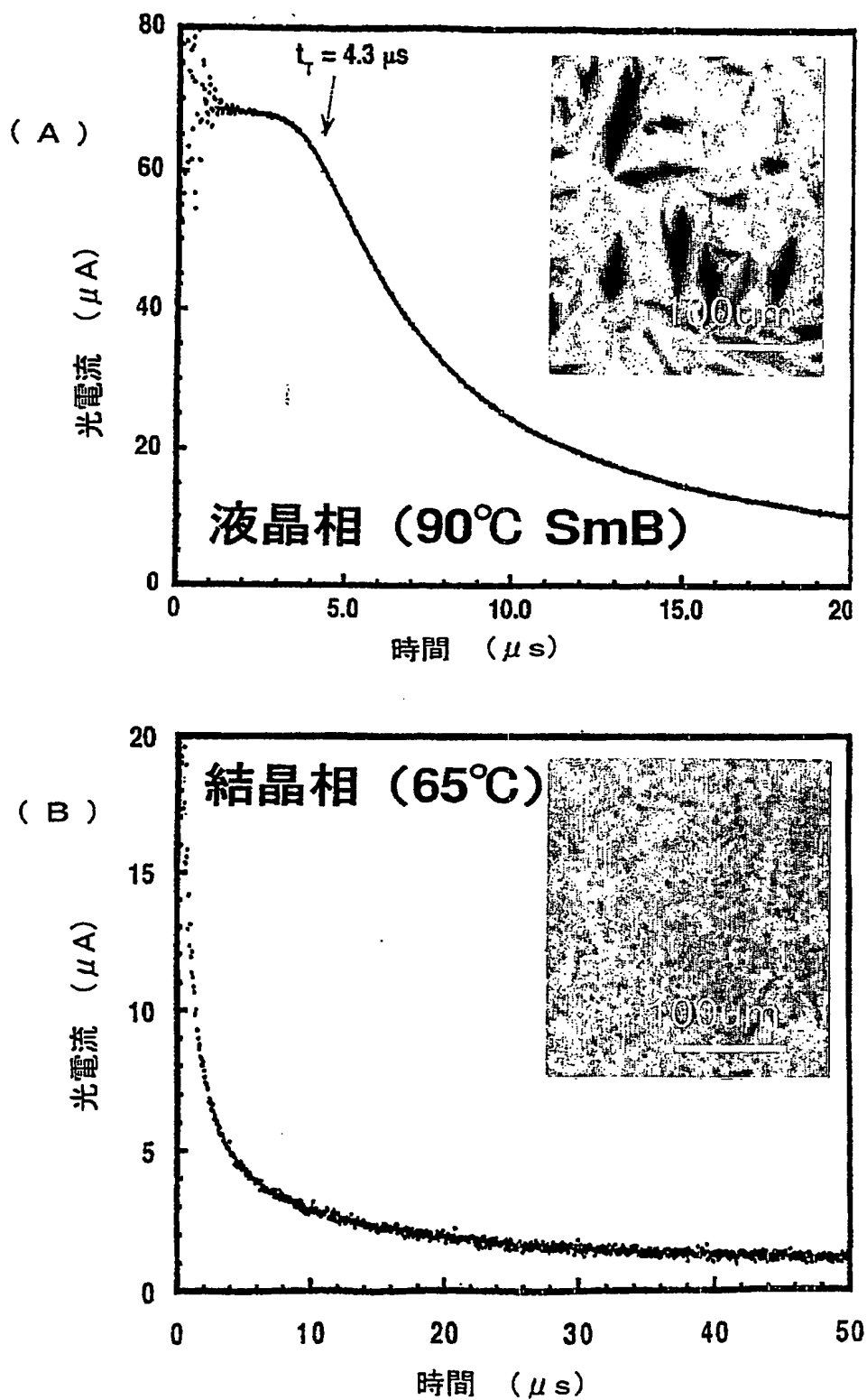


FIG. 1

2/3

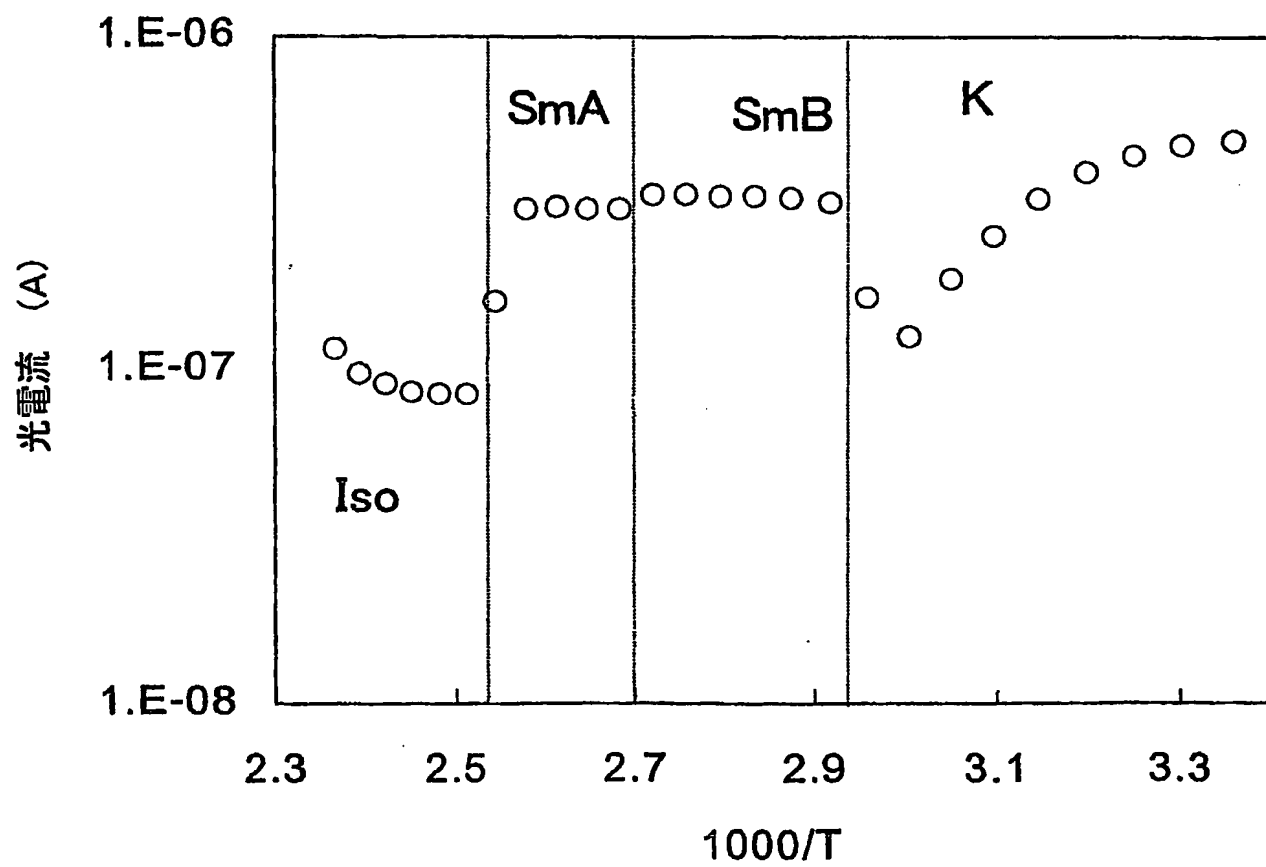


FIG. 2

3 / 3

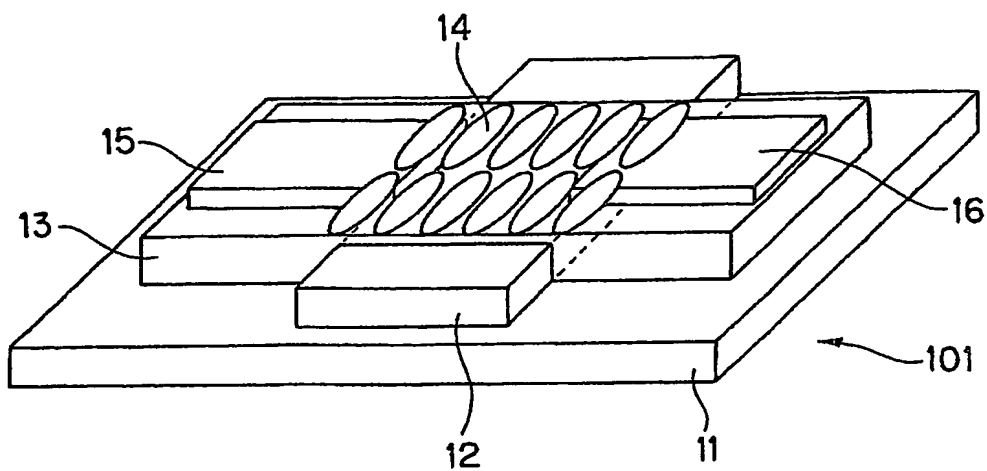


FIG. 3

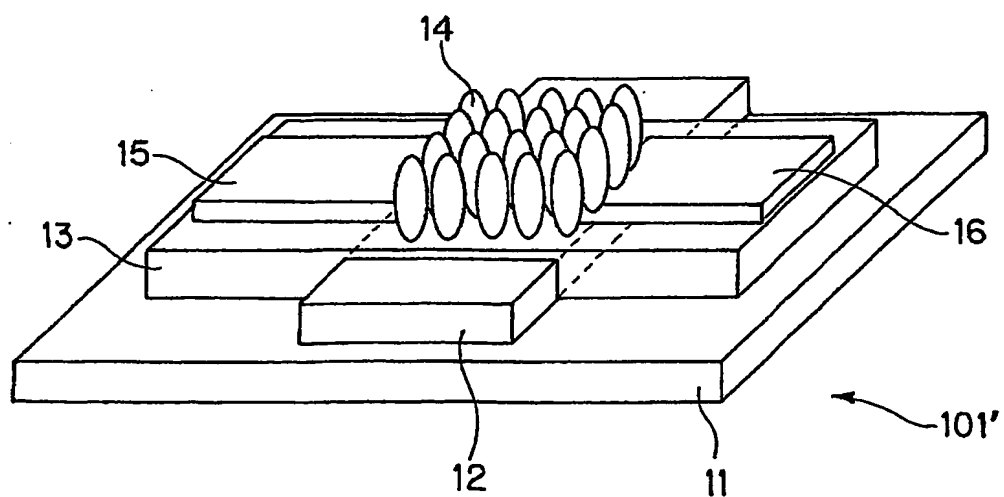


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/01339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L29/786, H01L21/336, H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L29/786, H01L21/336, H01L51/00, C09K19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0786820 A2 (MOTOROLA, INC.), 30 July, 1997 (30.07.97), Full text; Figs. 1 to 7 & US 6326640 B1 & JP 9-232589 A	1-20
X	JP 2001-75297 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Par. Nos. [0009] to [0027] (Family: none)	1-3, 5-6, 10-13 4, 7-9, 14-20
X	US 6224787 B1 (Dai Nippon Printing Co., Ltd.), 01 May, 2001 (01.05.01), Full text; Figs. 1 to 13 & JP 10-312711 A	1-3, 10-13 4-9, 14-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2003 (04.04.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01339

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5766510 A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text; Figs. 1 to 6 & US 5980779 A & JP 9-316442 A	1-3, 10-12 4-9, 13-20
X Y	JP 8-181364 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 July, 1996 (12.07.96), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1, 3-4, 9-12 16, 20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 29/786, H01L 21/336, H01L 51/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 29/786, H01L 21/336, H01L 51/00,  
C09K 19/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 0786820 A2 (MOTOROLA, INC.) 1997. 07. 30, 全文, 第1-7図 & US 6326640 B1 & JP 9-232589 A	1-20
X	JP 2001-75297 A (大日本印刷株式会社) 2001. 03. 23,	1-3, 5-6, 10-13
Y	第9段落-第27段落 (ファミリーなし)	4, 7-9, 14-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩原 周治



4M

3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 6224787 B1 (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) 2001. 05. 01, 全文, 第1-13図 & JP 10-312711 A	1-3, 10-13 4-9, 14-20
X Y	US 5766510 A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) 1998. 06. 16, 全文, 第1-6図 & US 5980779 A & JP 9-316442 A	1-3, 10-12 4-9, 13-20
X Y	JP 8-181364 A (松下電器産業株式会社) 1996. 07. 12, 全文, 第1-11図 (ファミリーなし)	1, 3-4, 9-12 16, 20